

P A T E N T C O O P E R A T I O N T R E A T Y

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building, 3-7, Shiromi 1-
chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 540-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 27 April 2000 (27.04.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 661700	
International application No. PCT/JP00/01170	International filing date (day/month/year) 29 February 2000 (29.02.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 04 March 1999 (04.03.99)
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
04 Marc 1999 (04.03.99)	11/57100	JP	14 Apr 2000 (14.04.00)

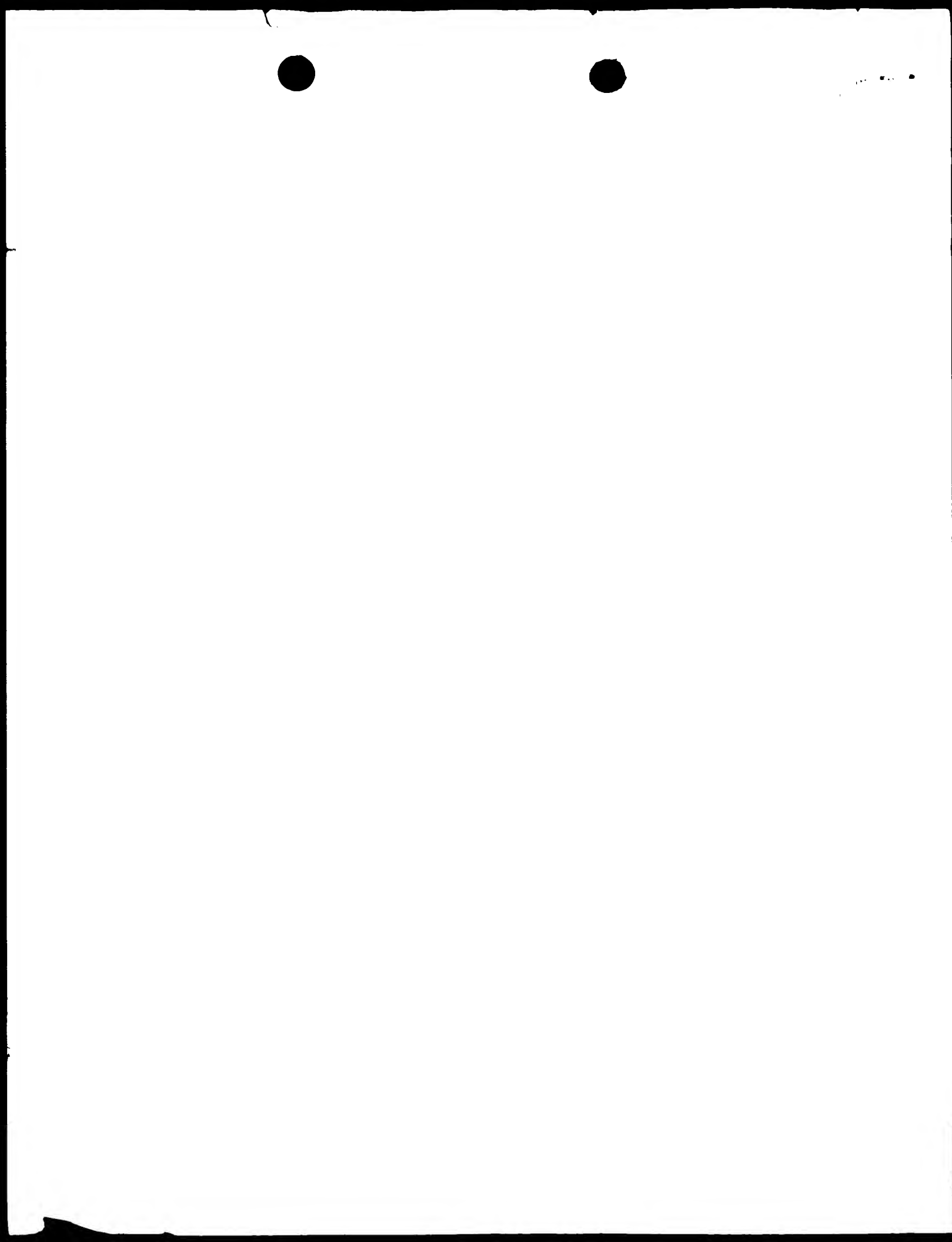
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

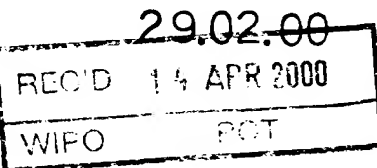
Authorized officer

Somsak Thiphrakesone

Telephone No. (41-22) 338.83.38



日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月 4日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第057100号

出願人

Applicant(s):

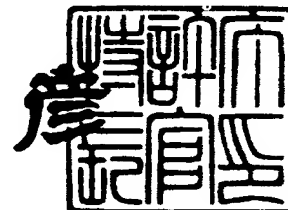
ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3021299

【書類名】 特許願

【整理番号】 164333

【提出日】 平成11年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 3/34

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 佐藤 数行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 森田 正道

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 山口 史彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 久保 元伸

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーペット用繊維に処理した際に、処理繊維が下記特性（１）および（２）を有する表面処理剤：

（１）AATCC-TM-175-1993に準じたステインブロック試験において、ステインブロック性が８以上、および

（２）表面処理剤のヌープ硬度（KH）が５以上。

【請求項 2】 （Ａ）金属アルコキシド、

（Ｂ）金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および

（Ｃ）被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマーからなる表面処理剤。

【請求項 3】 金属アルコキシドのアルコキシ基数が１～１２である処理剤。

【請求項 4】 金属アルコキシド（Ａ）の金属がSi, Ti, Al, Zr, SnおよびFeからなる群から選択されたものである請求項 2 に記載の処理剤。

【請求項 5】 含フッ素化合物（Ｂ）の官能基が、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、ハロゲン化シリル基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基である請求項 2 に記載の処理剤。

【請求項 6】 反応性基含有ポリマー（Ｃ）の反応性基が、カルボキシル基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基である請求項 2 に記載の処理剤。

【請求項 7】 反応性基含有ポリマー（Ｃ）が、

（ｉ）カルボキシル基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基、および

(ii) フルオロアルキル基

を有する重合体である請求項 2 に記載の処理剤。

【請求項 8】 処理剤で処理される被処理物が繊維製品、木材、金属、石材、プラスチック、コンクリート、ガラスである請求項 2 に記載の処理剤。

【請求項 9】 (A) 金属アルコキシド、

(B) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および

(C) 被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー

からなる無機・有機ハイブリッド材料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維製品などの被処理物品に優れたステインブロック性を与える無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、繊維製品(例えば、カーペット)に撥水性、撥油性および防汚性を付与するために、種々の防汚加工剤が提案されている。USP 4925906、USP 5015259、USP 5223340 にはカルボン酸を含む共重合体からなる防汚加工剤が、撥水性、撥油性および防汚性を付与することが開示されている。しかし、これらの共重合体ではクリーニング後の撥水性、撥油性は維持されるが、ステインブロック性および防汚性が不十分である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、クリーニング前後に十分な撥水撥油性、ステインブロック性および防汚性を維持する耐久性を与える処理剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カーペット用繊維に処理した際に、処理繊維が下記特性(1)および(2)を有する表面繊維処理剤：

(1) AATCC-TM-175-1993に準じたステインブロック試験において、ステインブロック性が8以上、

(2) 繊維処理剤のヌープ硬度(KH)が5以上
を提供する。

本発明は、

- (A) 金属アルコキシド、
 - (B) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および
 - (C) 被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー
- からなる表面処理剤を提供する。

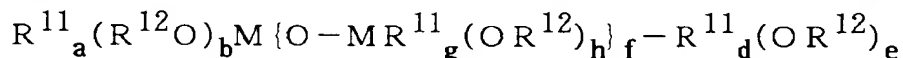
【0005】

さらに、本発明は、

- (A) 金属アルコキシド、
 - (B) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および
 - (C) 被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー
- からなる無機・有機ハイブリッド材料用組成物を提供する。

【0006】

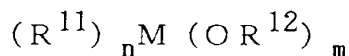
金属アルコキシド(A)は、加水分解重合性有機金属化合物であり、少なくとも1つのアルコキシ基を有する。金属アルコキシド(A)は、例えば、一般式：



[式中、それぞれの R^{11} はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、それぞれの R^{12} はアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、aは0~3、bは0~4、 $a+b=2\sim4$ 、dは1または0、eは1または0、 $d+e=1$ 、fは0~10、例えば0~4、gは0~3、hは0~3、 $g+h=1\sim3$ であり、b、eおよびhの少なくとも1つが1以上である。]

で示される化合物であってよい。

金属アルコキシド(A)は、例えば、一般式：



[式中、 R^{11} はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アル

キル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、 R^{12} はアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、 m は2～5、特に3または4、 n は0～2、特に0または1、 $m+n=3\sim5$ 、特に4である。]で示される化合物であってよい。

【0007】

金属アルコキシド (A) のアルコキシ基数は1～12、例えば1～4であってよい。

アルキル基 (R^{11} および R^{12}) の炭素数は、例えば1～6である。アリール基の炭素数は例えば6～18である。ビニル基含有有機基およびエポキシ基含有有機基の炭素数は、例えば、2～6である。ビニル基含有有機基の例は、ビニル基などである。エポキシ基含有有機基の例は、グリシジル基などである。アルコキシアルキル基において、アルコキシ基の炭素数は例えば1～6であり、アルキル基の炭素数は1～6であってよい。

【0008】

M (金属) の例は、ケイ素 (Si)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn) および鉄 (Fe) である。

金属アルコキシド (A) の例は、

テトラエトキシラン $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (4官能)

メチルトリエトキシラン $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ (3官能)

ジメチルジエトキシラン $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (2官能)

トリメチルエトキシラン $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3]$ (1官能)

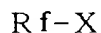
エトキシロキサンオリゴマー $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\{\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$

($n=1\sim4$) (6～12官能)

である。

【0009】

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B) は、例えば



[式中、Rfはフルオロアルキル基を表し、

Xはカルボキシル基もしくはスルホン酸基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、ハロゲン化シリル基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基を表す。]で示される化合物である。

【0010】

Rf基の炭素数は、炭素数3～21、特に7～17であってよい。

Rf基（フルオロアルキル基）は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ($n \geq 0$) であってよい。含フッ素化合物(B)は、特に $\text{Rf}-\text{OH}$ または $\text{Rf}-\text{Si}(\text{OR}^{21})_3$ [ただし、それぞれの R^{21} は独立的に C_{1-20} アルキル基である。] であってよい。

【0011】

含フッ素化合物(B)は、シラン、アルコール、クロロシラン、エポキシ、リン酸エステルであってよい。

【0012】

含フッ素化合物(B)の例は、次のとおりである。

- 2- H° -フルオロオクチルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、
- 2- H° -フルオロデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、
- 2- H° -フルオロトデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、
- 2- H° -フルオロテトラデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、
- 2- H° -フルオロオクチルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、
- 2- H° -フルオロデシルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、
- 2- H° -フルオロトデシルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、
- 2- H° -フルオロテトラデシルエタノール $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、
- 2- H° -フルオロオクチルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、
- 2- H° -フルオロデシルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、
- 2- H° -フルオロトデシルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、
- 2- H° -フルオロテトラデシルトリクロロシラン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3]$ 、
- 3- H° -フルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{Gly}]$ 、
- 3- H° -フルオロデシル-1,2-エポキシプロパン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4-\text{Gly}]$ 、

3-ハーフフルオロトリデシル-1,2-エポキシプロパン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{-Gly}]$ 、

3-ハーフフルオロテトラデシル-1,2-エポキシプロパン $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{-Gly}]$ 、

(Gly はグリシジル基である。)

2-ハーフフルオロオクチルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

2-ハーフフルオロデシルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

2-ハーフフルオロトリデシルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

2-ハーフフルオロテトラデシルエチルホスフェート $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m\text{-PO-(OH)}_{3-m}$ 、

($m = 1 \sim 3$)

【0013】

含フッ素化合物 (B) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して 0.1～50重量部、例えば、1.0～5.0重量部であってよい。

【0014】

繊維製品と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー (C) は、炭素-炭素二重結合および反応性基を有する単量体から得られる重合体であることが好ましい。反応性基含有ポリマー (C) における反応性基は、カルボキシル基またはその塩、水酸基、エポキシ基、リン酸基、アルコキシシラン基、イミン基、スルホン酸基、アミノ基、イソシアネート基およびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択されたものであってよい。反応性基は、特に、カルボキシル基もしくはスルホン酸基またはその塩であってよい。反応性基含有ポリマーを構成する単量体は、反応性基が炭素-炭素二重結合の一方の炭素に結合する単量体であってよい。反応性基含有ポリマーを構成する単量体の例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などである。

【0015】

反応性基含有ポリマー (C) は、ヒドロキシ芳香族スルホン酸あるいはカルボン酸とホルムアルデヒドの縮合物であってよい。

反応性基含有ポリマー (C) はステインブロック剤として機能する。

反応性基含有ポリマー (C) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して 0.001～10重量部、例えば、0.25～1.0重量部であってよい。

【0016】

無機・有機ハイブリッド材料用組成物から、金属酸化物（特に MO_2 （Mは金属原子））系3次元微細構造体（以下、微細構造体と省略する）中に、ポリマーを分散させた構造を有する無機・有機ハイブリッド材料が得られる。金属アルコキシド（A）は、ゾルーゲル法により加水分解および縮合して、金属酸化物（例えば、 MO_2 ）系微細構造体を形成する。金属酸化物系微細構造体中に、含フッ素化合物（B）および反応性基含有ポリマー（C）が分散されている無機・有機ハイブリッド材料が形成される。無機・有機ハイブリッド材料は、繊維製品用処理剤として適しており、優れたステインブロック性および透明性を有し、疎水性である。金属アルコキシド（A）とラジカル重合可能なモノマー（D）との共重合体が、微細構造体中に分散されていてよい。無機・有機ハイブリッド材料は、長さ $1\mu\text{m}$ 以上の無機フィラーを含有しないことが好ましい。

【0017】

微細構造体は共有結合により結合しており、含フッ素化合物（B）および反応性基含有ポリマー（C）は微細構造体中で水素結合を有すると考えられる。金属アルコキシドにおける金属と、ラジカル重合可能なモノマーとは、共有結合により結合していると考えられる。

【0018】

金属アルコキシド（A）と共重合させるラジカル重合可能なモノマー（D）が、本発明の処理剤において存在していてよい。ラジカル重合可能なモノマー（D）は、金属原子を有しないモノマーおよび／または金属原子を有するモノマーであってよい。金属原子を有しないモノマー（D1）の例は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸フェニルなどである。金属原子を有するモノマー（D2）において、金属の例は、ケイ素などである。金属原子を有するモノマー（D2）の例は、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルアミドプロピ

ルメタクリレート、ジメチルエトキシシリルメチルメタクリレート、トリメトキシシリルアクリレートなどである。ラジカル重合可能なモノマー (D) の量は、本発明の組成物中に存在する金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0～200重量部、例えば50～100重量部であってよい。

【0019】

無機・有機ハイブリッド材料は、有機成分および無機成分から形成される。有機成分は、含フッ素化合物 (B)、反応性基含有ポリマー (C) および金属原子を有しないラジカル重合可能なモノマー (D1) である。無機成分の例は、金属アルコキシド (A) および金属原子を有するラジカル重合可能なモノマー (D2) である。

【0020】

基材上に、無機・有機ハイブリッド材料の塗膜を形成する。基材は高分子素材であってよい。基材の形態は、例えば、フィルム、ファイバーおよび布などであってよい。無機・有機ハイブリッド材料の塗膜が、緻密層と、緻密層上に一体に形成されかつ表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなっていてよい。塗膜の膜厚が0.01～100 μ mであってよい。

無機・有機ハイブリッド材料から形成される膜のヌープ硬度 (KH) は5以上である。ヌープ硬度は、例えば、6以上、特に8以上であってよい。ヌープ硬度は、寺沢式微小硬度計 (SM-2 太洋テスター製) により測定する。

無機・有機ハイブリッド材料は、水に対する接触角が100°以上であってよい。

【0021】

金属アルコキシド (A)、含フッ素化合物 (B)、反応性基含有ポリマー (C) および要すればラジカル重合可能なモノマー (D) を水性媒体中で、触媒 (例えば、酸または塩基) の存在下で、加水分解し、加水分解生成物 (すなわち、無機・有機ハイブリッド材料) を得る。加水分解生成物を媒体 (水または有機溶媒) に溶解または分散し、開始剤 (および要すれば架橋剤) を加えて、ハイブリッド材料/媒体混合物を得る。有機溶媒の例は、アルコール (例えば、メタノール、エタノール)、エーテル (例えば、ベンゾインメチルエーテル)、アミド (例

例えば、N，N-ジメチルホルムアミド）である。開始剤の例は、光開始剤（例えば、ベンゾインメチルエーテル）、過酸化物（例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム）である。架橋剤の例は、ビスアクリルアミド（例えば、N，N-メチレンビスアクリルアミド）である。水に無機・有機ハイブリッド材料を分散させるために、界面活性剤を使用してよい。

ハイブリッド材料／媒体混合物を基材の表面に適用した後、硬化を行ってよい。硬化は、光（例えば、UV照射）、熱（例えば、100～150℃の加熱）などによって行える。

【0022】

本発明の無機・有機ハイブリッド材料（表面処理剤）は、従来既知の方法により基材（被処理物）に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に希釈して、被処理物（例えば、カーペット）に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させる。また、必要ならば、カーペット生地、カーペット糸を、塗布前にスチーム処理を行ってもよい。また適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の表面処理剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.05～30重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.1～5重量%であってよい。

【0023】

本発明の表面処理剤で処理される物品は繊維製品であってよい。特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング（機械的）に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

【0024】

繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で処理してもよい。

本発明の表面処理剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木材、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属、石材、コンクリートおよび酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどを挙げることができる。

【0025】

繊維製品の以外の被処理物（例えば、木材、金属、石材、プラスチック、コンクリート、ガラス）用処理剤は、金属アルコキシド、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマーからなっておりよい。

【0026】

例えば、離型剤や樹脂付着防止剤として用いた場合に、金属表面に、表面自由エネルギーが低く、硬い塗膜を形成し、撥水撥油性の他に、型内の内容物の離型性や樹脂との付着を防止することができる。

【0027】

【実施例】

実施例および比較例を示し本発明を具体的に説明するが、実施例は本発明を限定するものではない。

「部」は、特記しない限り、重量部を表す。

試験は、次のようにして行った。

【0028】

ヌープ硬度

ガラス板上に、無機・有機ハイブリッド材料の膜（厚さ1 μ m）を形成する。膜のヌープ硬度を、寺沢式微小硬度計（SM-2 太洋テスター製）により測定する。

【0029】

撥水性

表 I に示す組成のイソプロピルアルコール／水混合液の小滴をカーペット生地表面に静かに置き、3 分後に液滴の形状を保っている液の中でのイソプロピルアルコールの最大含量で表す。

【0030】

【表 1】

表 I

混合組成 (体積比%)	
イソプロピルアルコール	水
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90
0	100

【0031】

撥油性

撥油性は、AATCC-TM-118-1966によって、表 II に示す試験溶液を試料布の上、2ヶ所に数滴(径約4 mm)置き、30秒後の浸漬状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

【0032】

【表 2】

表 II

撥油性	試験溶液	表面張力(dyn/cm 25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5

5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン 3 5 部	
	ヌジョール 6 5 部の混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1 に及ばないもの	—

【0033】

ステインブロック (SB) 性

SB性の評価はAATCC-TM-175-1993に準じた以下の方法で行った。

予め、カーペット生地を11cm×11cmにカットし、恒温恒湿槽 (21℃、65%RH) に4時間以上静置させた後、酸性染料である汚染液をカーペット生地に染み込ませて汚す。

【0034】

具体的には、上記カーペット片の加工剤処理面を上にし約1Kgの荷重をかけながらリングを乗せる。このリング内に、純水1L中にRed40を100±1mg加えた後、クエン酸にてpH2.8±0.1に調製した汚染液20mlを注ぎ込み、約2Kgの荷重をかけたカップにてカーペット片を5回押しつける。その後、恒温恒湿槽 (21℃、65%RH) に24時間静置させた後、流水にて汚染液が染み出さなくなるまで洗浄し、Stain scaleから目視判定によりSB性を評価する。

【0035】

防汚性

表面処理剤で処理したカーペットについて、防汚性をAATCC-TM-123-1995に準じ以下の方法で評価した。

予め、カーペット生地を5.5cm×8cmにカットし、恒温恒湿槽 (21℃、65%RH) に4時間以上静置させた後、十分に乾燥させた下記組成のドライ汚れを付着させ汚す。具体的には、上記のカーペット片の処理面を上にし、ボールミル内部に5枚貼付け、カーペット片の表面積1cm²あたり、0.031gのドライ汚れ (カーペット5枚の場合はドライ汚れを6.82g) とセラミックボール (直径2.0cm) 50ヶをボールミルにいれ、80rpmで7分30

秒回転させることでカーペット片表面に均一にドライバを付着させる。ここで使用するボールは円筒状で、内部底辺の直径12.0cm、高さ9.5cmである。その後、付着した過剰のドライバを家庭用電気掃除機で徹底的に吸引し、色彩色差計（ミノルタCR-310）を用いてカーペット表面の色差（ ΔE ）を測定し、次式により防汚率を求める。

【0036】

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_N - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_N$$

ΔE_N ：未処理カーペットの防汚試験後の色差

ΔE_{Tn} ：表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

(nはクリーニング回数)

【0037】

ドライバの組成は次のとおりである。

【表3】

表 I I I

成 分	重量比(%)
ピートモス	38.4
セメント	18
カオリン	18
シリカ	18
カーボンブラック	1.15
酸化鉄(III)	0.30
ヌジョール	6.25

Lab値はL:25-31、a:2.3-2.6、b:4.2-4.8である。

【0038】

クリーニング方法

表面処理剤で処理したカーペット生地を、AATCC-TM-138-1992の方法に準じてクリーニングする。クリーニングの詳細は以下の通りである。

11cm×11cmにカットしたカーペット片表面を50℃の流水で1分間洗い流し、マングル（圧力5mg/cm²）で絞る。カーペット片をJIS L1023-1992記載のクリーニング試

験機 (STAIN & CLEANING TESTER: YOSHIDA SEIKI SEISAKUSYO製) の試験台に載せ固定し、回転ブラシがカーペットパイルを擦るようにセットする。50℃に温調したラウリル硫酸ナトリウム (SLS) 1%水溶液 (NaOH水溶液でpH8に調整) 5.6mlをピペットでカーペットに注ぎ、回転ブラシと試験台を回転させ、カーペットをクリーニングする。試験台が正方向に5回転、逆方向に5回転、更に正方向に5回転、逆方向に5回転 (この間は回転ブラシがカーペットを擦りつづける) する操作を、クリーニング1回とする。

【0039】

クリーニング試験において、クリーニング操作を5回繰り返す。但し、SLS1%水溶液は追加しない。

なお、試験台の回転数は20rpm、ブラシの回転数は240rpmとし、クリーニング試験機のバキューム、水噴射ノズルは使用しない。

カーペットを50℃の流水で、徹底的に濯ぎ、マングルで絞り、105℃で30分間熱風乾燥器内で乾燥させてクリーニング終了とする。

【0040】

合成例 1

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mlフラスコで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ (TMSP) (信越化学製) 15部とテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (TEOS) (信越化学製) 15部に、10重量%のスルファミン酸水溶液にてpH2.0に調整した固形分濃度0.5重量%のポリメタクリル酸 (PMA) 水溶液 (3M製ステインブロッカーFX-668F) 15部とヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ (含フッ素化合物) (信越化学製) 1.5部およびメタクリル酸メチル (MMA) 5部を添加し室温で1時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を生成物1とした。

【0041】

合成例 2

合成例 1 において、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン 1.5 部の代わりに、2-(パーフルオロオクチル)エタノール $[F(CH_2)_8CH_2CH_2OH]$ 1.5 部を用いた以外は合成例 1 と全く同じ方法で生成物 2 を調製した。

【0042】

比較合成例 1

合成例 1 において 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.5 部およびテトラエトキシシラン 1.5 部の代わりに、メタクリル酸 3.0 部を用いた以外は合成例 1 と全く同じ方法で生成物 3 を調製した。

比較合成例 2

合成例 1 においてヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン 1.5 部の代わりに n-デシルトリエトキシシラン 1.5 部を、また固形分濃度 0.5 重量%のポリメタクリル酸水溶液 1.5 部の代わりに固形分濃度 0.5 重量%のポリメタクリル酸メチルのアセトン/水混合溶液 1.5 部を使用した以外は合成例 1 と全く同じ方法で生成物 4 を調製した。

【0043】

製造例 1

生成物 1/MMA 架橋前駆体の調製 (溶液 A)

合成例 1 で得られた生成物 1、メタノール、ベンゾインメチルエーテル、N,N-メチレンビスアクリルアミドを表 A に示す量で混合し生成物 1/MMA 架橋前駆体 (溶液 A) を調製した。

【0044】

製造例 2

生成物 2/MMA 架橋前駆体の調製 (溶液 B)

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 2 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で生成物 2/MMA 架橋前駆体 (溶液 B) を得た。

【0045】

製造例 3

生成物 1/MMA 共重合体の重合 (溶液 C)

合成例 1 で得られた生成物 1、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を表 A に示す量で混合し混合液を調製した。

この混合液を加熱溶解させた後、還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた 1 L 四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム (APS) を表 A に示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で 8 時間共重合反応を行わせて共重合体 (溶液 C) を得た。共重合体のガラス転移点は 110℃であった。

【0046】

製造例 4

生成物 2 / MMA 共重合体の重合 (溶液 D)

製造例 3 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 2 を用いた以外は製造例 3 と全く同じ方法で共重合体 (溶液 D) を得た。共重合体のガラス転移点は 108℃であった。

【0047】

製造例 5

生成物 1 / MMA 共重合体の重合 (エマルション A)

合成例 1 で得られた生成物 1、純水、n-ラウリルメルカプタン (LSH)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム (ハイテノール N-17、アニオン性乳化剤)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル (ノニオン HS-220、ノニオン性乳化剤)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (ノニオン LT-221、ノニオン性乳化剤)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM) を表 A に示す量で混合し混合液を調製した。

【0048】

この混合液を加熱溶解させた後、超音波乳化機で乳化し、得られた乳化液を、還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた 1 L 四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム (APS) を表 A に示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で 8 時間共重合反応を行い、共重合体 (エマルション A) を得た。共重合体のガラス転移点は 109℃で

あった。

【0049】

製造例 6

生成物 2 / MMA 共重合体の重合 (エマルション B)

製造例 5 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 2 を用いた以外は製造例 5 と全く同じ方法で共重合体 (エマルション B) を得た。共重合体のガラス転移点は 108℃であった。

【0050】

比較製造例 1

生成物 3 / MMA 架橋前駆体の調製 (溶液 E)

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 3 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で生成物 3 / MMA 架橋前駆体 (溶液 E) を得た。

比較製造例 2

生成物 4 / MMA 架橋前駆体の調製 (溶液 F)

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 4 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で生成物 4 / MMA 架橋前駆体 (溶液 F) を得た。

【0051】

比較製造例 3

生成物 3 / MMA 共重合体の重合 (溶液 G)

製造例 3 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 3 を用いた以外は製造例 3 と全く同じ方法で共重合体 (溶液 G) を得た。共重合体のガラス転移点は 165℃であった。

比較製造例 4

生成物 4 / MMA 共重合体の重合 (溶液 H)

製造例 3 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 4 を用いた以外は製造例 3 と全く同じ方法で共重合体 (溶液 H) を得た。

【0052】

比較製造例 5

生成物 3 / MMA 共重合体の重合 (エマルション C)

製造例 5 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 3 を用いた以外は製造例 5 と全く同じ方法で共重合体（エマルション C）を得た。

比較製造例 6

生成物 4 / MMA 共重合体の重合（エマルション D）

製造例 5 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 4 を用いた以外は製造例 5 と全く同じ方法で共重合体（エマルション D）を得た。

製造例 1 ～ 6 および比較製造例 1 ～ 6 において使用した物質の種類と量を表 A に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 4】

表 A

	製 造 例						比 較 製 造 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
DPM	—	—	—	—	30	30	—	—	—	—	30	30
純水	—	—	—	—	401.3	401.3	—	—	—	—	401.3	401.3
LSH	—	—	—	—	3	3	—	—	—	—	3	3
N-17	—	—	—	—	4.5	4.5	—	—	—	—	4.5	4.5
HS-220	—	—	—	—	6	6	—	—	—	—	6	6
LT-221	—	—	—	—	4.5	4.5	—	—	—	—	4.5	4.5
APS	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75
生成物 1	90	—	90	—	90	—	—	—	—	—	—	—
生成物 2	—	90	—	90	—	90	—	—	—	—	—	—
生成物 3	—	—	—	—	—	—	90	—	90	—	90	—
生成物 4	—	—	—	—	—	—	—	90	—	90	—	90
DMF	—	—	450	450	—	—	—	—	450	450	—	—
メタノール	450	450	—	—	—	—	450	450	—	—	—	—
ベンゾインメチエーテル	0.75	0.75	—	—	—	—	0.75	0.75	—	—	—	—
メチル アクリレート	4	4	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—

【0054】

実施例 1

製造例 1 で調製した溶液 A をメタノールで希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。

該処理液をナイロン製パイルカーペット生地（ブルー未バックング品）にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、超高压水銀灯にて 10 分間 UV 照射した。処理液における固形分に含まれる化合物を表 B に示す。クリーニング前後で、撥水性、撥油性、ステインブロック性および防汚性評価を行った。

一方、該処理液を用いて、ガラス板上に膜を形成した。膜のヌープ硬度を測定した。

結果を表 C に示す。

【0055】

実施例 2

製造例 2 で調製した溶液 B をメタノールで希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【0056】

実施例 3

製造例 3 で得た溶液 C を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これをナイロン製パイルカーペット生地（ブルー未バックング品）にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、130℃で 10 分間加熱乾燥した。クリーニング前後で撥水性、撥油性、ステインブロック性および防汚性評価を行った。一方、処理液から形成した膜のヌープ硬度を測定した。

結果を表 C に示す。

【0057】

実施例 4

製造例 4 で得た溶液 D を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 3 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

【0058】

実施例 5

製造例 5 で得たエマルション A を純水で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。処理液をナイロン製パイルカーペット生地（ブルー未バックング品）にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、130℃で10分間加熱乾燥した。クリーニング前後で撥水性、撥油性、ステインブロック性および防汚性の評価を行った。

一方、処理液から形成した膜のヌープ硬度を測定した。

結果を表Cに示す。

【0059】

実施例 6

製造例 6 で得たエマルション B を純水で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 5 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

【0060】

比較例 1 および 2

比較製造例 1 および 2 で得たそれぞれの溶液をメタノールで希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

【0061】

比較例 3 および 4

比較製造例 3 および 4 で得たそれぞれの溶液を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）で希釈して固形分 3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 3 と同様に評価した。

結果を表Cに示す。

【0062】

比較例 5 および 6

比較製造例 5 および 6 で得たそれぞれのエマルションを純水で希釈して固形分

3 重量%の処理液を調製した。これを実施例 5 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 5】

表 B

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
無機成分	TMSM	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—	○
	TEOS	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—	○
有機成分	PMA	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—
	含フッ素化合物	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	—
	MMA	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
架橋剤		○	○	—	—	—	—	○	○	—	—	—	—
乳化剤		—	—	—	—	○	○	—	—	—	—	○	○

【0064】

【表6】

表C

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
クリーニング前	撥水性	50	50	50	50	50	30	0	30	0	30	0
	撥油性	3	3	3	3	3	2	0	2	0	2	0
	S B 性	10	10	10	10	10	10	3	10	3	10	3
	防汚率 (%)	80	80	77	77	77	43	29	37	20	37	20
クリーニング後 (5回クリーニング)	撥水性	50	50	50	50	50	0	0	0	0	0	0
	撥油性	3	3	3	3	3	0	0	0	0	0	0
	S B 性	10	10	10	10	10	10	0	10	0	10	0
	汚防率 (%)	77	77	74	74	74	14	0	14	0	14	0
スラブ硬度	F 分残存率 (%)	95	95	95	95	95	5	-	5	-	5	-
		33	33	30	30	28	22	33	10	30	10	29

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、クリーニング前後に十分な撥水撥油性、ステインブロック性および防汚性を維持し、耐久性を与える無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クリーニング前後に十分な撥水撥油性、ステインブロック性および防汚性を維持する耐久性を与える処理剤を提供する。

【解決手段】 カーペット用繊維に処理した際に、処理繊維が下記特性（１）および（２）を有する表面処理剤：

（１）AATCC-TM-175-1993に準じたステインブロック試験において、ステインブロック性が８以上、および

（２）繊維処理剤のヌープ硬度（KH）が５以上。

（A）金属アルコキシド、

（B）金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物、および

（C）被処理物と反応する反応基を有する反応性基含有ポリマー

からなる表面処理剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社